

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-122124

(43)Date of publication of application : 24.05.1991

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C08G 73/06

(21)Application number : 02-221438

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH  
CORP <IBM>

(22)Date of filing : 24.08.1990

(72)Inventor : HEDRICK JR JAMES L  
HOER DONALD CLIFFORD  
LABADIE JEFFREY W  
SWANSON SALLY A  
VOLKSEN WILLI

(30)Priority

Priority number : 89 413361

Priority date : 27.09.1989

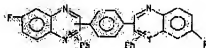
Priority country : US

## (54) POLYIMIDE-POLY(PHENYLQUINOXALINE) BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer that is used for an insulator layer for a thin layer wiring structure adhesive and low in stress and swellability by reacting a monofunctional oligomer of a poly(phenylquinoxaline), a diamine, and tetracarboxylic acids followed by imidation.

CONSTITUTION: A monofunctional oligomer of a poly(phenylquinoxaline) prepared from a phenylquinoxalineactivated fluorosubstitution product represented by the formula wherein Ph represents phenyl, bisphenate, and aminophenol is reacted with tetracarboxylic acids, such as pyromellitic dianhydride, and a diamine, such as phenylenediamine, in a solvent, such as N-methylpyrrolidone followed by imidation under heating thereby obtaining a block copolymer of a polyimide and a poly(phenylquinoxaline).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-122124

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月24日

C 08 G 73/10  
73/06

NTF  
NTM

8830-4 J  
8830-4 J

審査請求 有 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミドーポリ(フェニルキノキサリン)ブロックコポリマー

⑯ 特 願 平2-221438

⑰ 出 願 平2(1990)8月24日

優先権主張 ⑱ 1989年9月27日 ⑲ 米国(US) ⑳ 413,361

⑳ 発 明 者 ジェイムズ・ラプト アメリカ合衆国カリフォルニア州(95054) サンタクラ  
ン・ヘドリック・ジュ ラ、オークグロウプ450-108  
ニア

㉑ 発 明 者 ドナルド・クリフオー アメリカ合衆国カリフォルニア州(95046) サンマルチ  
ド・ホウフアー ン、フットヒルアベニュー12235

㉒ 出 願 人 インターナショナル・ アメリカ合衆国 10504、ニューヨーク州アーモンク(番  
ビジネス・マシーン 地なし)  
ズ・コーポレーション

㉓ 復代理人 弁理士 高木 千嘉  
最終頁に続く

明 細 書

(技術分野)

1. 発明の名称 ポリイミドーポリ(フェニルキノキサリン)ブロックコポリマー

本発明は、ポリイミドーポリ(フェニルキノキサリン)ブロックコポリマーに関する。このブロックコポリマーは、パッケージング材料として、特にセラミックモジュール上の薄層配線構造体における絶縁体層として有用である。

(背景技術)

薄層配線構造体のために現在使用されているパッケージング材料は、三つの主要な要件に合致しない：

2. 特許請求の範囲
- 1) ポリイミド及びポリ(フェニルキノキサリン)のブロックコポリマー。
- 2) ポリイミド部分がピロメリト酸二酸無水物及びオキシジアニンからのものである、請求項1記載のブロックコポリマー。
- 3) ポリイミド部分がピフェニル二酸無水物及びフェニレンジアミンからのものである、請求項1記載のブロックコポリマー。
- 4) ブロックコポリマーが、ポリ(フェニルキノキサリン)の一官能のオリゴマーから生成される、請求項1記載のブロックコポリマー。

- (1) 接着性(ガラスセラミック及び、完全に硬化したポリマーへの自己接着)
  - (2) 低い応力(低い熱膨張係数(TEC)または緩和メカニズム)及び
  - (3) N-メチルピロリドン(NMP)と接触するときの低い膨潤性。
- 多くのポリイミドについて観察される乏しい接着性は、しばしば接着促進剤及び反応性イオ

3. 発明の詳細な説明

ンエッチング(RIE)表面処理によって回避されるが、この手法の信頼性は、温度及び温度試験において疑わしくそして腐食に導く可能性がある。応力が低くそして膨潤しないフィルムが、加工の間のポリマーフィルムのクラッキング、層剥離などを回避するために望まれている。ビフェニル二酸無水物-フェニレンジアミン(BPDA-PDA)は、これらの要件に合致する最善の商業的に入手できるポリアミック(polyamic)酸であるが、この材料の接着特性は貧弱である。代わりに、ポリ(フェニルキノキサリン)(PPQ)は、広い範囲の基体に対して優れた接着特性を示すが、この材料は、N-メチルピロリドン(NMP)から加工することができずして高いTECを有する。

PPQのような優れた接着及び低いNMP膨潤、ポリアミックスエテルの加工特性、並びに硬化後、剛性または半剛性ポリイミドの最終性質を示す

質を有する新しい種類の材料、ポリイミド-フェニルキノキサリンブロックコポリマーである。本発明の鍵となる要素は、ポリアミドエステル合成に適合する、NMP可溶性のアミン末端のPPQオリゴマーを合成することができることである。このPPQオリゴマーの合成は、ポリマー形成反応としてビスフェネートとのキノキサリン-活性化のフルオロ置換を用いて実施される。生成するPPQは、NMP中への改良された溶解性をもたらす、ポリマー骨格中のアリーレンエーテル結合を有する。アミン官能基は、キャッピング剤としてアミノフェノールを使用することによって導入され、そして分子量は、カローザス(Carothers)の式を使用することによって制御することができ、一及び二官能オリゴマーの両方が可能である。本共重合の別の重要な特徴は、最終コポリマーの単離及び精製を可能にするポリアミックスエテル化学の利用であり、この最

理想的な構成材料(コポリマー)を開発することができる。ポリイミド-フェニルキノキサリンを基にしたランダムコポリマーに関しては多数の報告があるが、これらの材料はm-クレゾールから加工しなければならぬ。ポリイミド-フェニルキノキサリンブロックコポリマーに関しては、主に、共重合を可能にするポリアミックス酸及びPPQのための共通の溶媒系の欠如、そして剛性及び半剛性ポリイミドのポリアミックス酸とのブロック共重合を実施する際に遭遇する困難のために、報告がない。

ケミカルアブストラクト109:55338rは、芳香族求核置換によるポリフェニルキノキサリンの合成を示しているが、それは、本発明のブロックコポリマーとは関係しない。

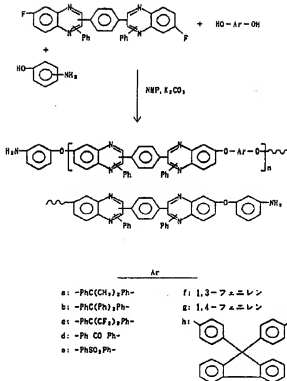
#### (発明の開示)

本発明は、得層多層構造体中の絶縁(dielectric)層として機能するのに必要な性

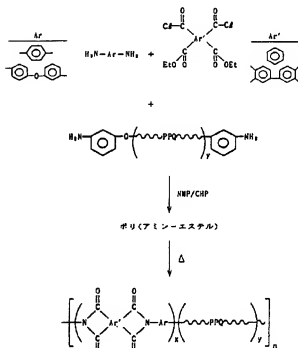
質コポリマーは、所望の処理溶媒(または溶媒混合物)中で再調製する(reformulated)ことができる。このコポリマー合成は、NMP/CHP(N-シクロヘキシルピロリドン)中のPPQオリゴマー及びジアミンの溶媒のジエステルジアシルクロリドによる処理を含む。この合成スキームは、それぞれ、二及び一官能PPQオリゴマーからマルチブロック及びトリブロックコポリマーの両方を製造するために使用された。異なるPPQオリゴマーと共にオキサジアニリン及びPKDAのジエステルジアシルクロリドを用いて数種のシリーズのコポリマーが合成された。

本発明への理解は、つぎのスキーム1および2を参照することによって容易になるであろう。

スキーム 1



スキーム 2



を示し、この材料の弾性率は、250℃以上で約1桁(decade)だけ落ちた。このコポリマーは、2300MPa領域の弾性率及び約100%の伸びを有する強い延性の機械的性質を示した。加えて、このコポリマーのTECは、元のポリイミドのTECの約半分(15~22ppm(厚いフィルム)の範囲であった。

二つのポリマー層の接着を固定するために剥離テスト実験を実施した。この実験においては、第一層を特定の硬化温度(T<sub>1</sub>)に硬化させ、次に第二層を溶液散布しそしてT<sub>1</sub>で硬化させた。PMDA-ODAの自己接着は、各々の層のために使用された硬化温度に依存することが示された。PMDA-ODAの対照サンプル(デュポンPI-2540ポリアミック酸)は、一般に乏しい自己接着を示し、特に第一層が完全に硬化する、即ちT<sub>1</sub>=400℃であるときには、そうであった(第1表)。同じ接着テストをポリイミド-PPQマルチプロ

ック及びトリブロックコポリマーに関して実施したときには、 $T_g$ が400℃であるときでさえ、優れた自己接着が観察された(第2表及び第3表)。ほとんどの場合においては、これらのフィルムは硬層し(ただ一つの区別できる層)そしてこれらのフィルムは剥離することができなかった。15%程度のPPQ組成が、劇的に改良された接着を得るために必要とされるすべてであるように見える。この一層の拡張は、PPQホモポリマーとブレンドされたポリイミド-PPQトリブロックコポリマーを使用することである(第4表)。初期の結果は、接着促進剤の使用なしで、これらの材料がガラスセラミック基体に良好な接着を示すことを示している。

ポリイミド-PPQコポリマーは、NMP膨潤に対する優れた耐性を示した。マルチブロック及びトリブロックコポリマーの両方に関して得られたデータは、NMP/CHP混合物中の膨潤が2%未

満であることを示す。

要約すると、ブロックコポリマーの手法を施るPPQのPMDA-ODA中への組み込みは、ポリイミドの望ましい性質を弱めることなく、TFN構造体のために要求される必要な接着及び低いNMP膨潤を示す新しい混成ポリマーを与える。TECはPMDA-ODAより低かった。

本発明のもっとも好ましい実施形態においては、最善の微細構造を与えるために、PPQの一言能オリゴマーを使用する。もっとも好ましいポリイミドは、ピロメリト酸二酸無水物及びオキシジアニリンからの並びにビフェニル二酸無水物及びフェニレンジアミンからのポリイミドである。

第 1 表

PMDA-ODA PI 2540

$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$	剥離強さ(g/mm)
200	300	15
200	350	10
200	400	10
250	350	9
250	400	9
300	300	2
300	350	5
400	400	0.72

第 2 表

PI/PPQブロックコポリマー

ブロック長さ	Wt. % PPQ	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$	剥離強さ(g/mm)
6.2 K	8	200	400	硬層体
6.2 K	8	400	400	57
6.2 K	25	400	400	51
6.2 K	50	400	400	硬層体
15.5 K	13	200	400	硬層体
15.5 K	13	400	400	硬層体
15.5 K	25	400	400	硬層体
15.5 K	50	400	400	硬層体
23 K	15	200	400	硬層体
23 K	15	400	400	硬層体

第 3 表

PI/PPQ(6.0 K)トリブロック

Wt. % PPQ	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$	剥離強さ(g/mm)
25	200	400	硬層体
25	400	400	硬層体
50	200	400	硬層体
50	400	400	硬層体

## 表 4 続

## PI/PPGブロックポリマーブレンド

ブロック長さ	Wt. % PPG	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	引張強さ(g/mm)
6.2 K	13	400	400	56
6.2 K	13ブレンド R=.2	400	400	25
6.2 K	13ブレンド R=.5	400	400	11
15.5 K	13	400	400	硬層体
15.5 K	13ブレンド R=.2	400	400	硬層体
15.5 K	13ブレンド R=.5	400	400	硬層体

特許出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

代理人 弁護士 高 木 千



## 第1頁の続き

- ⑦発 明 者 ジェフリー・ウィリアム・ラバディー アメリカ合衆国カリフォルニア州(95008)キャンベル、マクシミリアンドライブ2292
- ⑦発 明 者 サリー・アン・スウォンソン アメリカ合衆国カリフォルニア州(95118)サンホゼー、バランツリーウェイ1566
- ⑦発 明 者 ヴイリ・フオルクゼン アメリカ合衆国カリフォルニア州(95123)サンホゼー、エルボータルウェイ372